

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 135.609

N° 1.550.828

Classification internationale : G 08 g 45/00



Compositions de polyépoxydes durcissables pour la production d'articles à combustibilité réduite.

Société dite : SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V. résidant aux Pays-Bas.

Demandé le 11 janvier 1968, à 14^h 20^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 12 novembre 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 51 du 20 décembre 1968.)

(Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 13 janvier 1967,
sous le n° 1967/1967, au nom de la demanderesse.)

La présente invention concerne des compositions de polyépoxydes susceptibles d'être durcies et la préparation d'articles moulés, de stratifiés, d'agents d'imprégnation et de revêtements ayant des propriétés d'auto-extinction et d'incombustibilité.

On porte de plus en plus d'intérêt dans l'industrie de traitement des matières plastiques aux matières résineuses à auto-extinction et incombustibles, par exemple pour des revêtements de surfaces, des pièces coulées, des articles moulés, et en particulier pour des stratifiés à utiliser dans l'équipement électrique. Les excellentes propriétés physiques, chimiques et électriques des résines époxy durcies leur ont assuré une position solide dans une grande variété d'applications. Toutefois, les résines époxy usuelles sont, comme la plupart des matières organiques, inflammables. En conséquence, on a effectué de nombreuses tentatives pour réduire la combustibilité de cette classe de résines. L'un des domaines de recherche les plus largement explorés pour réduire la combustibilité des résines époxy a été l'incorporation dans la résine de constituants chlorés ou bromés, par exemple un durcissement halogéné ou un polyépoxyde halogéné. Toutefois, ces résines halogénées ont le plus souvent une stabilité thermique réduite dans la région de 200-250 °C et, de plus, une température de ramollissement abaissée et des propriétés mécaniques dégradées par rapport aux résines non-halogénées.

On a maintenant trouvé que l'on peut obtenir une combustibilité réduite en utilisant les compositions de l'invention qui comprennent :

1° Un polyépoxyde ayant en moyenne plus d'un groupe époxy par molécule ;

2° Du phosphore rouge finement divisé à raison de 2 à 25 parties en poids par 100 parties en poids de polyépoxyde.

On peut obtenir une excellente réduction de la combustibilité en utilisant de 4 à 25, de préférence de 6 à 25 parties en poids de phosphore rouge finement divisé par 100 parties en poids de polyépoxyde. On a trouvé, de plus, que les propriétés thermiques et électriques des produits durcis ne sont pas défavorablement influencées par l'incorporation du phosphore rouge finement divisé. Dans certains cas, on a trouvé que les propriétés de vieillissement à chaud sont même améliorées par rapport à celles de produits durcis similaires sans phosphore rouge.

Le phosphore rouge finement divisé est de préférence utilisé sous une forme stabilisée ; un stabilisant efficace est l'oxyde de magnésium, qui peut, par exemple, être précipité sur le phosphore rouge.

Le phosphore rouge à utiliser dans les compositions de l'invention est de préférence d'une qualité finement broyée, par exemple une qualité dans laquelle une proportion d'au moins 90 % en poids, et de préférence une proportion d'environ 98 % en poids du phosphore rouge passe à travers un tamis de 0,074 mm d'ouverture de maille. La grosseur moyenne des particules peut être de 6 microns par exemple. Une composition dans laquelle le phosphore rouge a une grosseur de particules allant jusqu'à 6 microns peut être préparée par broyage aux boulets d'une composition comprenant un polyépoxyde et un phosphore rouge d'une grosseur de particules telle que décrite ci-dessus, par exemple pendant douze à quarante heures.

Les polyépoxydes à utiliser dans la présente invention sont des composés ayant en moyenne plus d'un groupe époxy, c'est-à-dire d'un groupe

||
—C—C— par molécule. On obtient le nombre
0

de groupes époxy contenus dans la molécule moyenne en divisant la masse moléculaire moyenne du polyépoxyde par le poids de l'équivalent époxy. Les polyépoxydes peuvent être saturés ou non, aliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques, et ils peuvent contenir des substituants tels que des atomes d'halogènes, des groupements hydroxy et des groupements d'éthers ; ils peuvent être monomères ou polymères.

Des polyépoxydes préférés sont des polyéthers glycidiques de phénols polyhydriques comme les novolakes, les résols, le résorcinol, la 4,4'-dihydroxydiphényl-sulfone, et des diphenylol-alcanes, de préférence le 2,2-bis(4-hydroxyphényl) propane. Des polyéthers glycidiques de phénols polyhydriques peuvent généralement être préparés par réaction de l'épichlorhydrine avec le phénol polyhydrique en présence d'un hydroxyde de métal alcalin. La masse moléculaire, le poids d'équivalent époxy, le point de ramollissement et la viscosité du polyépoxyde dépendent en général du rapport entre l'épichlorhydrine et le phénol polyhydrique.

Des polyéthers glycidiques préférés sont des polyéthers glycidiques du 2,2-bis(4-hydroxyphényl) propane ayant un poids d'équivalent époxy compris entre 170 et 300 ; ces polyéthers glycidiques vont habituellement de liquides visqueux à des matières semi-solides à 25 °C. On peut réduire la viscosité de ces polyéthers glycidiques en les mélangeant avec une proportion assez faible, c'est-à-dire de 5 à 20 % en poids, d'un monoépoxyde liquide, comme l'éther butyl-glycidique, l'éther phényl-glycidique, l'éther stéaryl-glycidique, ou un ester de glycidyle d'un acide monocarboxylique, comme les acides monocarboxyliques aliphatiques ayant de 9 à 11 atomes de carbone par molécule.

D'autres éthers glycidiques préférés sont des polyéthers glycidiques du 2,2-bis(4-hydroxyphényl) propane ayant un poids d'équivalent époxy de 300 à 700 ; ces polyéthers glycidiques sont habituellement des matières solides qui ont des points de ramollissement au-dessus de 25 °C.

D'autres polyépoxydes sont des éthers polyglycidiques de composés polyhydroxy aliphatiques, comme l'éthylène-glycol, le glycérol, le triméthylol-propane et le penta-érythritol ; des esters polyglycidiques d'acides polycarboxyliques comme l'acide phtalique, l'acide téraphthalique, l'acide tétrahydrophthalique, l'acide hexahydrophthalique et des acides gras polymérisés ; et les polyépoxydes obtenus par époxydation de dérivés de cyclohexène, comme l'ester de (3,4-époxy-6-méthylcyclohexyl)méthyle de l'acide 3,4-époxy-6-méthyl-cyclohexane-carboxylique. Des mélanges de polyépoxydes comme décrits ci-dessus ou des mélanges de polyépoxydes et de monoépoxydes liquides peuvent être utilisés aussi.

Dans le cas où on utilise un polyépoxyde

solide, le phosphore rouge finement divisé peut être mélangé avec la résine fondu, par exemple avec agitation, et le mélange peut être refroidi. Ces compositions de polyépoxyde solide contenant le phosphore rouge dispersé peuvent être conservées et sont prêtes pour emploi pour la production d'articles à combustibilité réduite comme décrit ci-après.

La composition comprenant un polyépoxyde et le phosphore rouge finement divisé peut être transformée en matières résineuses dures par mélange et réaction avec un durcisseur pour résines époxy. Des durcisseurs utilisables sont des anhydrides polycarboxyliques, comme l'anhydride phtalique, l'anhydride tétrahydrophthalique, l'anhydride hexahydrophthalique, le di-anhydride pyromellitique, l'anhydride endométhylène-tétrahydrophthalique, l'anhydride méthyl-endométhylène-tétrahydrophthalique, l'anhydride succinique et des anhydrides alcoyl- et alcényl-succiniques comme l'anhydride dodécényl-succinique. La proportion d'anhydride polycarboxylique par rapport au polyépoxyde, exprimée sous la forme du rapport de l'équivalence acide à l'équivalence époxy, est comprise en général entre 0,8 et 2,3, de préférence entre 1,1 et 1,7, par exemple quand on utilise l'anhydride phtalique. On peut ajouter des accélérateurs tels que des amines tertiaires, par exemple la benzyl-diméthylamine, le 2,4,6-tris(diméthylaminométhyl) phénol, des sulfures et des mercaptans, des phosphines organiques comme la triphényl-phosphine, des sels d'amines tertiaires, des sels d'ammonium quaternaire, et des imidazoles, par exemple le 2-éthyl-4-méthylimidazole, le 2-méthylimidazole, l'imidazole, les benzimidazoles, et leurs sels. Les accélérateurs sont habituellement ajoutés à raison de 0,1 à 4 parties en poids pour 100 parties en poids de composé époxy.

D'autres durcisseurs utiles sont des composés aminés ayant au moins deux atomes d'hydrogène d'amino par molécule. Des exemples sont les suivants : des amines aliphatiques telles que des alcoylène-diamines, par exemple l'éthylène-diamine, la diéthylène-triamine, la triéthylène-tétramine, la N-hydroxyethyl-diéthylène-triamine ; le dicyandiamide ; des amines aromatiques comme le 4,4'-diamino-diphényl-méthane, la 4,4'-diamino-diphényl-sulfone, la m-phénylène-diamine et des mélanges de ces amines aromatiques ; des produits d'addition de polyamines aromatiques avec des monoépoxydes ; des amines cycloaliphatiques comme le bis(3-méthyl-4-amino-phényl)méthane et le bis(4-aminocyclohexyl)méthane ; des sels d'amines et d'acides monocarboxyliques comme le sel de l'acide 2-éthyl-hexanoïque du 2,4,6-tris(diméthylaminométhyl) phénol ; des amines hétérocycliques comme la N-aminoéthyl-pipérazine ; des amides d'acides polycarboxyliques avec un excès d'une amine ali-

phatique, comme les amino-amides dérivés d'acides gras éthyléniquement non-saturés polymérisés et de l'éthylène-diamine ou la diéthylène-triamine ; des produits d'addition de polyépoxydes avec un excès de polyamines aliphatisques. Les polyamines aliphatisques, aromatiques, cyclo-aliphatisques et hétérocycliques et les amino-amides sont généralement utilisés dans des quantités fournissant au moins un atome d'hydrogène d'amine par groupement époxy du polyépoxyde. D'autres durcisseurs utiles sont des imidazoles comme le 2-éthyl-4-méthyl-imidazole, le 2-méthyl-imidazole, l'imidazole, la benzimidazole, les N-alcoyl-imidazoles, les N-alcoyl-benzimidazoles, et leurs sels, comme les acétates, lactates et octanoates.

D'autres durcisseurs utiles sont le trifluorure de bore et ses produits d'addition avec des amines, des alcools et des éthers.

Le durcissement avec des amines et des amino-amides comme durcisseurs peut être accéléré par des accélérateurs comme des phénols, l'acide salicylique et l'acide lactique, ajoutés généralement à raison de 0,1 à 4 parties en poids par 100 parties en poids de composé époxy.

Des solvants, des diluants, des extendeurs, des charges et des pigments peuvent être ajoutés aussi aux compositions de l'invention. Un additif particulièrement utile est une silice finement divisée, comme celles disponibles dans le commerce sous les désignations « Aerosil » et « Cab-o-sil », qui peuvent être utilisées à raison de 1 à 5 parties en poids par 100 parties en poids de polyépoxyde pour aider au maintien en suspension du phosphore rouge finement divisé.

La température et le temps de réaction pour le durcissement dépendent du choix du polyépoxyde et du durcisseur. Le durcissement peut être effectué en un seul ou en plusieurs stades, suivant le durcisseur et l'utilisation envisagée. Avec des polyamides aliphatisques, le durcissement peut être effectué à la température ambiante par exemple à 15-25 °C, ou à des températures élevées pour accélérer le durcissement. Avec des anhydrides polycarboxyliques, le durcissement est habituellement effectué à des températures comprises entre 80 et 260 °C, et avec des amines aromatiques la température de durcissement est choisie habituellement entre 100 et 200 °C. Dans les compositions contenant un durcisseur, la quantité de phosphore rouge finement divisé est choisie de préférence entre 2,1 et 25, en particulier entre 4 et 15 parties en poids par 100 parties en poids de polyépoxyde et de durcisseur (ou de leur produit de réaction partiellement ou complètement durci).

Les compositions de l'invention comprenant un durcisseur peuvent être utilisées pour la

production d'articles résineux à combustibilité réduite, à auto-extinction ou incombustibles par coulée ou moulage et en laissant durcir. On peut aussi les utiliser pour revêtir une surface, par exemple la surface d'un stratifié, d'une pièce coulée ou d'un article moulé, d'un revêtement superficiel à auto-extinction ou incombustible. On peut aussi les utiliser pour fabriquer des stratifiés par imprégnation de matières fibreuses, comme la fibre de verre, le coton, la rayonne, la fibre de polyester, la fibre de polyacrylonitrile, le papier, et en laissant durcir. On les utilise de préférence pour fabriquer des articles renforcés de fibre de verre en imprégnant des brins, du feutre ou de la toile de fibre de verre et en laissant durcir. Les compositions contenant du phosphore rouge finement divisé dans lesquelles le mélange de polyépoxyde et de durcisseur est liquide peuvent être appliquées sur la matière en fibre de verre par immersion, pulvérisation ou à la brosse, et on laisse durcir directement une fois que la masse a été mise à la forme désirée.

L'imprégnation donne une matière fibreuse comprenant des brins, du feutre ou de la toile de fibre de verre et une composition de polyépoxyde, durcisseur et phosphore rouge finement divisé. Cette matière fibreuse peut être mise à la forme voulue et durcie immédiatement après. Dans le cas où on utilise un durcisseur latent, c'est-à-dire un durcisseur qui donne un durcissement complet seulement à température élevée, les constituants de la résine dans la matière fibreuse peuvent être partiellement durcis. Une telle résine partiellement durcie est appelée aussi « résine au stade B » ; la matière résineuse présente est encore soluble dans les solvants et fusible. Une telle matière fibreuse peut être conservée pendant quelque temps avant que l'on ne forme le stratifié final en mettant au moins une telle matière fibreuse à la forme désirée et en la durcissant à la température élevée.

La matière en fibre de verre peut aussi être imprégnée d'une composition comprenant un polyépoxyde, un durcisseur latent, du phosphore rouge finement divisé et un solvant volatil pour le polyépoxyde et le durcisseur, après quoi on évapore le solvant ; on peut ensuite laisser durcir partiellement les constituants de la résine. La matière en fibre de verre imprégnée préparée par cette méthode peut aussi être conservée pendant quelque temps. Des solvants utilisables sont des cétones, comme l'acétone, et des mélanges de cétones avec le diméthyl-formamide et avec des solvants aromatiques comme le toluène.

Contrairement à ce à quoi on aurait pu s'attendre, le phosphore rouge finement divisé n'est pas séparé par filtration dans une mesure appréciable par la matière en fibre de verre durant

l'imprégnation. Apparemment, les pores de la toile ou des feutres de fibre de verre que l'on utilise en même temps pour former les stratifiés sont assez gros pour permettre le passage de la plupart des particules du phosphore rouge finement divisé. Si on envisage d'utiliser une toile de fibre de verre ayant des pores d'environ 6 microns ou moins, le phosphore rouge peut être amené facilement à la forme extra-fine désirée, par exemple par broyage d'un mélange comprenant un solvant, un polyépoxyde, un durcisseur actif à température élevée et du phosphore rouge finement divisé (par exemple dont une proportion de 98 % en poids passe à travers un tamis de 0,074 mm d'ouverture de maille et dont la grosseur moyenne de particules est de 6 microns environ) dans un broyeur à boulets pendant douze à quarante heures par exemple, comme pendant vingt-quatre heures ou quarante heures. De cette manière, la grosseur maximale des particules peut être réduite facilement à 6 microns (broyage aux boulets pendant vingt-quatre heures), et même à 2 microns (broyage aux boulets pendant quarante heures).

Il n'y a pas de danger non plus que le phosphore rouge se sépare par décantation durant l'imprégnation, car le mouvement de la composition nécessaire pour l'imprégnation fournit une agitation suffisante pour maintenir le phosphore rouge en suspension. Par exemple, dans le bobinage de filaments, des « rovings » de verre sont habituellement tirés à une grande vitesse à travers un récipient plat contenant le mélange d'imprégnation. Tous coins morts du récipient dans lesquels le phosphore rouge pourrait se déposer provoqueraient aussi une gélification du mélange polyépoxyde-durcisseur, et pour cette dernière raison seulement sont déjà à éviter par une construction spéciale du récipient.

Des pièces coulées, des articles moulés et des stratifiés, contenant une matière résineuse dure dérivée de compositions de polyépoxydes, de durcisseurs et de phosphore rouge finement divisé selon l'invention, peuvent être utilisés pour l'équipement électrique, par exemple pour fabriquer des circuits imprimés qui peuvent être utilisés dans des machines électroniques compliquées comme des ordinateurs, où la tendance à entasser de plus en plus de connexions par unité de surface augmente le risque de surcharge et finalement d'auto-inflammation, de sorte qu'on peut utiliser uniquement des éléments incombustibles.

La haute résistance mécanique bien connue d'un stratifié de résine époxy renforcé de fibre de verre associé aux propriétés de combustibilité réduite que le phosphore rouge donne à ce stratifié peuvent conduire à des utilisations

inattendues. Par exemple, les merlons en terre entourant un réservoir de stockage de grandes dimensions pour un liquide inflammable comme l'essence afin d'éviter que l'essence ne se perde en cas de fuite dans le réservoir ou d'incendie, peuvent être rendus bien plus minces (et donc moins coûteux à installer) tout en ayant la même résistance si le côté intérieur du merlon peut être revêtu d'un stratifié de résine époxy renforcé de fibre de verre. Ceci, par ailleurs, n'est possible que si on peut utiliser une composition de résine époxy à combustibilité réduite peu coûteuse, et ici l'utilisation du phosphore rouge peut être la solution du problème.

Les exemples non limitatifs ci-après montrent bien comment la présente invention peut être mise en œuvre. Les parties dans ces exemples sont des parties en poids. Les propriétés de combustibilité réduite sont déterminées conformément à la Norme ASTM D 635-63.

La résistance au cheminement (déterminée selon la norme VDE 0303) est la résistance d'une matière isolante à la formation d'une voie sur la surface pour les courants électriques par dégradation thermique de la matière sous l'influence d'un courant de surface. Dans la méthode normalement utilisée dans les exemples, deux électrodes, distantes de 4 mm, sont placées sur la surface, et on applique un potentiel alternatif de 380 V. On laisse tomber goutte à goutte sur la surface entre les électrodes une solution aqueuse de NH_4Cl et d'un agent tensio-actif à raison d'une goutte par trente secondes. On note le nombre de gouttes nécessaire pour provoquer un court-circuit ; si ce nombre est compris entre 1 et 10, la résistance au cheminement est désignée par KA 1 ; si ce nombre est compris entre 11 et 100, la résistance au cheminement est désignée par KA 2 ; si après cent gouttes il ne se produit pas de court-circuit, la résistance est KA 3 ; on arrête alors l'essai, et on mesure la profondeur de la rainure provoquée par la dégradation de la surface : KA 3a veut dire que la rainure est plus profonde que 2 mm, KA 3b veut dire que la profondeur maximale de la rainure est comprise entre 1 et 2 mm, KA 3c veut dire que la profondeur maximale de la rainure est inférieure à 1 mm. KA 3c est le plus haut degré de résistance au cheminement qui peut être déterminé par cette méthode.

Le polyépoxyde utilisé dans les exemples et appelé « Polyéther A » est un polyéther glycidique liquide du 2,2-bis(4-hydroxyphényl)propane, disponible dans le commerce, ayant une masse moléculaire moyenne de 370 et un poids d'équivalent époxy compris entre 182 et 194.

Le polyépoxyde B est un mélange de 85 % en poids de polyéther A et 15 % en poids d'un mélange d'esters de glycidyle d'acides monocar-

boxyliques aliphatiques ayant de 9 à 11 atomes de carbone, dans lesquels le groupement carboxyle est fixé à des atomes de carbone tertiaires ou quaternaires ; le polyépoxyde B a une viscosité de 12-18 poises à 25 °C, et un poids d'équivalent époxy compris entre 185 et 205.

Le « Polyéther D » est un polyéther glycidique solide du 2,2-bis(4-hydroxyphényl)propane ayant un point de ramollissement (déterminé selon la méthode au mercure de Durran) entre 64 et 74 °C et un poids d'équivalent époxy compris entre 450 et 500.

D'autres abréviations et méthodes utilisées dans les exemples sont expliquées et indiquées ci-après :

DOM : 4,4'-diamino-diphényl-méthane ;

P : phosphore rouge finement divisé, stabilisé par environ 0,3 % en poids de MgO ;

Analyse aux tamis :

Résidu sur un tamis ayant des ouvertures de (% en poids) :

0,4 mm : 0,0 ;

0,15 mm : 0,1 ;

0,10 mm : 0,7 ;

0,075 mm : 1,2.

Le reste, soit 98 % en poids, passe à travers un tamis de 0,075 mm d'ouverture de mailles

et a une grosseur moyenne de particules de 6 microns ; les plus petites particules sont de 0,5 micron ;

HPA : anhydride hexahydrophthalique ;

M : 2-éthyl-4-méthylimidazole ;

Dicy : dicyandiamide ;

BDMA : benzylidiméthylamine ;

MNA : anhydride méthyl-endométhylène-hexahydrophthalique ;

VST : température de ramollissement Vicat (méthode de la Norme britannique 2782-102 D) ;

Constante diélectrique (ϵ) { Méthode ASTM
Facteur de perte ($tg\delta$) { D 150-54 T

Exemple 1. — On prépare les compositions indiquées dans le tableau I en mélangeant soigneusement le polyépoxyde, le durcisseur et les autres constituants quand ils sont indiqués à 25-35 °C. Des pièces coulées de ces mélanges sont durcies pendant une heure à 100 °C et ensuite pendant quatre heures à 150 °C ; les dimensions des pièces coulées sont de 12,5 × 1,25 × 0,61 cm.

Les systèmes sont numérotés de 1 à 6, et on utilise ces nombres comme référence dans les tableaux 2 à 4 où on donne les résultats concernant la thermostabilité et les propriétés électriques, respectivement, des pièces coulées.

TABLEAU I

Systèmes étudiés dans l'exemple 1 et propriétés thermiques des pièces coulées

N°	Composition	Système			VST	Temps pour l'extinction (ASTM D 635-63)			
		Rapports en poids	P % en poids	°C		Après exposition pendant	4 heures à 150 °C	1 semaine à 150 °C	4 heures à 232 °C
1	Polyéther A/DDM	100/27	—	161	40 s	—	—	—	—
2	Polyéther A/DDM/aérosil	100/27/2	—	160	40 s	—	—	—	—
3	Polyéther A/DDM/aérosil/P ..	100/27/2	7,2	161	1 s	1 s	7 s	2 s	
4	Polyéther A/HPA/M	100/80/1	—	135	9 1/2 mn	—	—	—	
5	Polyéther A/HPA/M/aérosil ..	100/80/1	—	136	9 1/2 mn	—	—	—	
6	Polyéther A/HPA/M/aérosil/P ..	100/80/1/2/20	9,8	135	2 s	2 s	2 s	2 s	

On peut voir d'après le tableau I que le phosphore rouge fournit une excellente réduction de la combustibilité des pièces coulées en polyépoxydes durcis, et que cette combustibilité réduite reste à peu près la même après exposition des pièces coulées à des températures élevées.

Le tableau II montre que la thermostabilité des pièces coulées contenant du phosphore (n° 3 et 6) est pratiquement la même que pour celles sans phosphore.

(Voir tableau page suivante)

On peut conclure des tableaux III et IV que l'incorporation de phosphore rouge (n° 3 et 6)

n'a pratiquement pas d'influence sur les propriétés électriques des systèmes de résines époxy étudiés.

Exemple 2. — On prépare des pièces coulées à partir des compositions indiquées dans le tableau V par la méthode décrite à l'exemple 1, à ceci près que les systèmes n° 3 et 4 qui contiennent MNA ont le programme de durcissement suivant : 1 heure à 100 °C + 17 heures à 150 °C + 15 heures à 220 °C. Les résistances au cheminement superficiel trouvées pour les pièces coulées durcies sont indiquées dans le tableau V ; les propriétés électriques sont présentées dans le tableau VI.

TABLEAU 2
Perte de poids des pièces coulées du tableau 1 en pourcentage
après exposition à de hautes températures

Système n°	Perte de poids après exposition pendant		
	4 heures à 150 °C	1 semaine à 150 °C	4 heures à 232 °C
% en poids	% en poids	% en poids	
1	0,2	0,6	0,9
2	0,2	0,5	0,8
3	0,3	0,6	0,7
4	0,2	0,4	0,7
5	0,1	0,4	0,7
6	0,1	0,4	0,6

TABLEAU 3
Cheminement superficiel, résistivité superficielle et résistivité en volume
des pièces coulées du tableau 1

Système n°	Cheminement superficiel VDE 0303	Résistivité superficielle		Résistivité en volume	
		A 20 °C	A 50 °C	A 20 °C	A 50 °C
		ohms	ohms	ohms/cm	ohms/cm
1	KA 3B	$7,5 \times 10^{14}$	$3,4 \times 10^{14}$	$1,8 \times 10^{15}$	$1,8 \times 10^{15}$
2	KA 3B	$7,5 \times 10^{14}$	$2,6 \times 10^{14}$	$1,3 \times 10^{15}$	$1,4 \times 10^{15}$
3	KA 3B	$7,5 \times 10^{14}$	$3,8 \times 10^{14}$	$1,6 \times 10^{15}$	$1,7 \times 10^{15}$
4	KA 3C	$8,0 \times 10^{14}$	$4,9 \times 10^{14}$	$1,5 \times 10^{15}$	$1,7 \times 10^{15}$
5	KA 3C	$4,9 \times 10^{14}$	$4,1 \times 10^{14}$	$1,9 \times 10^{15}$	$1,8 \times 10^{15}$
6	KA 3C	$8,0 \times 10^{14}$	$7,5 \times 10^{14}$	$0,9 \times 10^{15}$	$1,2 \times 10^{15}$

TABLEAU 4
Constante diélectrique et facteur de perte des pièces coulées du tableau 1

Système n°	Constante diélectrique						T ₈₅ × 10 ⁻⁴					
	A 20 °C			A 50 °C			A 20 °C			A 50 °C		
	50 c/s	10 ³ c/s	10 ⁶ c/s	50 c/s	10 ³ c/s	10 ⁶ c/s	50 c/s	10 ³ c/s	10 ⁶ c/s	50 c/s	10 ³ c/s	10 ⁶ c/s
1	4,3	4,3	3,7	4,4	4,4	3,9	26	166	343	11	69	379
2	4,4	4,3	3,7	4,4	4,4	3,9	43	156	342	7	65	376
3	4,4	4,3	3,8	4,4	4,4	4,0	32	154	322	23	68	352
4	3,3	3,2	3,0	3,3	3,3	3,0	34	141	145	16	88	147
5	3,3	3,2	3,0	3,3	3,3	3,0	23	145	136	29	104	147
6	3,4	3,3	3,1	3,4	3,4	3,1	21	138	129	30	99	138

TABLEAU 5
Systèmes étudiés à l'exemple 2 et résistance au cheminement superficiel des pièces coulées

N°	Système	Composition	Rapports en poids	P	Résistance au cheminement	
					% en poids	
1	Polyépoxydes B/HPA/BDMA		100/80/1	—	KA 3c	
2	Polyépoxyde B/HPA/BDMA/P		100/80/1/20	10	KA 3c	
3	Polyéther A/MNA/BDMA		100/90/1	—	KA 1	
4	Polyéther A/MNA/BDMA/P		100/90/1/20	9,5	KA 1	

TABLEAU 6

Constante diélectrique et facteur de perte des pièces coulées du tableau 5

Système n°	Constante diélectrique							
	A 20 °C		A 50 °C		A 100 °C		A 150 °C	
	10 ³ c/s	10 ⁶ c/s						
1	4,6	4,4	4,8	4,6	5,0	4,8	6,5	5,2
2	4,5	4,4	4,8	4,7	5,1	4,8	6,5	5,3
3	5,1	4,7	—	—	—	—	6,2	—
4	5,1	4,8	—	—	—	—	6,3	—

Facteur de perte $\times 10^{-4}$ aux mêmes températures et aux mêmes fréquences								
1	90	130	60	100	105	105	720	370
2	78	115	72	113	112	95	695	363
3	60	240	—	—	—	—	530	—
4	—	—	—	—	—	—	—	—

Exemple 3. — Des pièces coulées contenant du phosphore rouge finement divisé sont comparées à des pièces coulées préparées à partir de systèmes contenant des composés halogénés comme ignifuges. Le programme de durcissement pour tous les systèmes est de 1 heure à 100 °C + 4 heures à 150 °C. Les systèmes et les propriétés des pièces coulées sont indiqués dans

le tableau VII.

TCPL est la bêta-trichlorométhyl-bêta-propiolactone.

DER 542 est l'éther diglycidique du 2,2-bis (3,5-dibromo-4-hydroxyphényl)propane.

HET est l'anhydride 1,4,5,6,7,7-hexachloro-bicyclo (2,2,1)-5-heptène - 2,3 - dicarboxylique (anhydride chlorendique).

TABLEAU 7

Propriétés de pièces coulées en résines époxy à combustibilité réduite de l'exemple 3

N°	Système	Composition	Rapports parties en poids	VST	Teneur en halogène ou en P	Temps d'extinction	Perte de poids après 4 heures à 232 °C	
							% en poids	%
1	Polyéther A/DDM/TCPL	100/32,3/10,1	153	4,0 % Cl	5 s	15,9		
2	Polyéther A/HPA/M/TCPL	100/80/1/20	116	5,6 % Cl	40 s	7,7		
3	Polyéther A/HPA/HET/BDMA	100/58/38/1	130	11,0 % Cl	1 1/2 mn	1,5		
4	DER 542/DDM	100/13	170	39,8 % Br	0 s	*		
5	DER 542/HPA/M	100/40/1	160	32,0 % Br	0 s	1,2		
6	Polyéther A/DDM/aérosil/P	100/27/2/10	161	7,2 % P	1 s	0,7		
7	Polyéther A/HPA/M/aérosil/P	100/80/1/2/20	135	9,8 % P	2 s	0,6		

* Pièce coulée complètement carbonisée.

On peut voir d'après le tableau VII que les pièces coulées contenant du phosphore rouge (n° 6 et 7) ont un temps d'extinction plus court que les pièces coulées contenant des quantités comparables de chlore, et de plus que la stabilité thermique est supérieure à celle des systèmes halogénés étudiés.

Exemple 4. — Cet exemple montre l'exceptionnelle réduction de combustibilité obtenue avec le phosphore rouge dans des stratifiés de fibre de verre. De la toile de fibre de verre est

imprégnée de mélanges fondus de polyépoxydes et de durcisseurs qui, dans les systèmes n° 2 et 4 contiennent du phosphore rouge : plusieurs couches de toile de fibre de verre imprégnée sont superposées, pressées pour élimination de l'excès d'agent d'imprégnation et moulées dans une presse pendant une heure à 100 °C, suivie de quatre heures à 150 °C, pour former des stratifiés de 12,5 × 1,25 × 0,31 cm.

Les compositions et les temps d'extinction des stratifiés sont indiqués au tableau VIII.

TABLEAU 8

Stratifiés de l'exemple 4

N°	Système	Composition	Rapports en poids	Verre		Temps d'extinction
				% en poids	s	
1	Polyéther A/DDM	100/27	72	39	
2	Polyéther A/DDM/P	100/27/10	73	2	
3	Polyépoxyde B/HPA/BDMA	100/80/1	71	53	
4	Polyépoxyde B/HPA/BDMA/P	100/80/1/20	70	3	

Le tableau VIII montre que les stratifiés contenant du phosphore rouge (n° 2 et 4) ont d'excellentes propriétés de combustibilité réduite.

Exemple 5. — On forme des stratifiés à partir d'éléments imprégnés à l'avance qui contiennent diverses quantités de phosphore rouge finement divisé.

Le système de résine (consistant en polyéther D/Dicy/BDMA dans des rapports en poids de 100/4/0,2) est dissous dans un mélange de diméthylformamide (20 parties en poids) et d'acétone (45 parties en poids). Dans cette solu-

tion, diverses quantités de phosphore rouge finement divisé sont mises en suspension comme indiqué dans le tableau IX. Une toile de fibre de verre est imprégnée de ces mélanges, les solvants sont évaporés par le séchage à 130-140 °C et les éléments pré-imprégnés secs sont pressés pendant une heure à une température de 170 °C et sous une pression de 3,5 à 14 kg/cm². Les stratifiés ainsi préparés et ayant les dimensions de 12,5 × 1,25 × 0,31 cm ont les teneurs en fibre de verre et les temps d'extinction indiqués au tableau IX.

TABLEAU 9

Stratifiés formés à partir des éléments pré-imprégnés de l'exemple 5

Système n°	P par rapport à la composition de résine	P par rapport au polyépoxyde	Fibre de verre	Temps d'extinction	
				% en poids	s
1	—	—	78	39	
2	4	4,2	73	11	
3	6	6,2	76	3,5	
4	8	8,3	73	3	
5	10	10,4	67	2,5	

Selon les Normes NEMA pour les stratifiés de résines époxy à combustibilité réduite pour usage général renforcés de tissu de fibre de verre des types FR₄ et FR₅, le temps d'extinction doit être inférieur à quinze secondes. Le tableau IX montre que des stratifiés satisfaisant à cette spécification peuvent être préparés par incorporation de 4 à 10 % en poids de phosphore rouge par rapport au poids des constituants de la résine, et qu'à partir de 6 % en poids de phosphore rouge on obtient des propriétés de combustibilité réduite très supérieures à celles exigées par les Normes NEMA.

RÉSUMÉ

L'invention concerne notamment :

1° Une composition de polyépoxyde susceptible d'être durcie pour la préparation d'articles

moulés, de pièces coulées, de stratifiés, d'agents d'imprégnation ou de revêtements à auto-extinction ou incombustibles, comprenant : (1) un polyépoxyde ayant en moyenne plus d'un groupe époxy par molécule, et (2) du phosphore rouge finement divisé à raison de 2 à 25 parties en poids par 100 parties en poids de polyépoxydes ;

2° Une composition comme spécifiée en 1°, dans laquelle la quantité de phosphore rouge est comprise entre 4 et 25 parties en poids par 100 parties en poids de polyépoxyde ;

3° Une composition comme spécifiée en 1° ou 2°, dans laquelle le phosphore rouge est utilisé sous une forme stabilisée ;

4° Une composition comme spécifiée en 3°, dans laquelle le phosphore rouge est stabilisé à l'oxyde de magnésium ;

5° Une composition comme spécifiée en 1° à 4°, dans laquelle une proportion d'au moins 90 % en poids du phosphore rouge passe à travers un tamis de 0,074 mm d'ouverture de maille ;

6° Une composition comme spécifiée en 1° à 5°, dans laquelle le phosphore rouge a une grosseur de particules allant jusqu'à 6 microns ;

7° Une composition comme spécifiée en 1° à 6°, dans laquelle le polyépoxyde est un polyéther glycidique d'un phénol polyhydrique ;

8° Une composition comme spécifiée en 7°, dans laquelle le polyépoxyde est un polyéther glycidique du 2,2-bis(4-hydroxyphényl)-propane ;

9° Une composition comme spécifiée en 8°, dans laquelle le polyépoxyde est un polyéther glycidique du 2,2-bis(4-hydroxyphényl)-propane ayant un poids d'équivalent époxy de 170 à 300 ;

10° Une composition comme spécifiée en 8°, dans laquelle le polyépoxyde est un polyéther glycidique du 2,2-bis(4-hydroxyphényl)-propane ayant un poids d'équivalent époxy de 300 à 700 ;

11° Une composition comme spécifiée en 1° à 10°, comprenant un durcisseur pour résines époxy ;

12° Une composition comme spécifiée en 11°, dans laquelle le durcisseur est un anhydride polycarboxylique ;

13° Une composition comme spécifiée en 11°, dans laquelle le durcisseur est un composé aminé ayant au moins deux atomes d'hydrogène d'amine par molécule ;

14° Une composition comme spécifiée en 11° à 13°, comprenant de 2,1 à 25 parties en poids de phosphore rouge finement divisé par 100 parties en poids de polyépoxyde et de durcisseur ;

15° Une composition comme spécifiée en 14°, dans laquelle la quantité de phosphore rouge est comprise entre 4 et 15 parties en poids par 100 parties en poids de polyépoxyde et de durcisseur ;

16° Un procédé de préparation d'une composition comme spécifiée en 6°, consistant à broyer

une composition comme spécifiée en 5° dans un broyeur à boulets ;

17° Un procédé de production d'un article résineux durci, consistant à mouler ou à couler une composition comme spécifiée à l'un quelconque des paragraphes 11° à 13° et à laisser durcir ;

18° Un procédé de production d'un article renforcé de fibre de verre, qui consiste à imprégner des brins, du feutre ou de la toile de fibre de verre d'une composition comme spécifiée à l'un quelconque des paragraphes 11° à 13° et à laisser durcir ;

19° Une matière fibreuse comprenant des brins, du feutre ou de la toile de fibre de verre imprégnée d'une composition comme spécifiée à l'un quelconque des paragraphes 11° à 13° ;

20° Une matière fibreuse comprenant des brins, du feutre ou de la toile de fibre de verre et une composition comme spécifiée à l'un quelconque des paragraphes 11° à 13° contenant un durcisseur latent, cette composition étant partiellement durcie ;

21° Un procédé de production d'une matière fibreuse comme spécifiée en 20°, qui consiste à imprégner une matière en fibre de verre d'une composition comme spécifiée à l'un quelconque des paragraphes 11° à 13° contenant un solvant volatil pour le polyépoxyde et le durcisseur, à évaporer le solvant et à durcir partiellement par chauffage ;

22° Un stratifié renforcé de fibre de verre comprenant une matière fibreuse comme spécifiée en 19° ou 20° qui est complètement durcie ;

23° Un stratifié renforcé de fibre de verre comprenant au moins sur les surfaces une composition comme spécifiée à l'un quelconque des paragraphes 11° à 13° qui est complètement durcie.

Société dite :

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH

MAATSCHAPPIJ N.V.

Par procuration :

RECHABEAU, CORRE & PAILLET